

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-258577

(43)Date of publication of application : 19.10.1990

(51)Int.Cl.

B65D 77/20

(21)Application number : 01-063815

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 17.03.1989

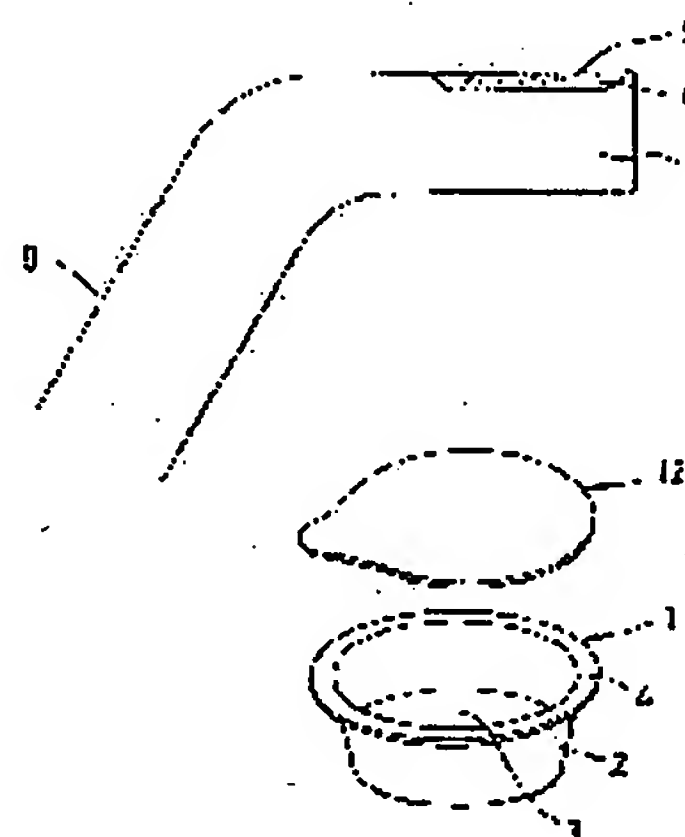
(72)Inventor : SUZUKI KOJI  
IMATANI TSUNEO  
KURASHIMA HIDEO  
TAIRA KAZUO

## (54) HEAT SEAL CONTAINER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To permit withstanding of a container heat sealed in a short time and at a low temperature to a high temperature sterilization such as retort sterilization and control of the solving out of the inner surface material of the container into the internal articles even at the time of heating in an electronic oven for cooking by forming the inner layer of the container of the resins orientation or heat crystallized at a crystal melting temperature of at least 200° C and providing an uncrystallized or slightly crystallized part near a heat seal face and partially in the flange thickness direction of the container.

CONSTITUTION: A container 1 is formed of the resins whose crystal melting point (Mp) is at least 200° C in its entirety and which is orientation or heat crystallized. A flange part 4 of this container 1 has a heat seal face 5, from which is extended in the thickness direction of the flange 4 a resinous part 6 substantially uncrystallized or slightly crystallized in a very small thickness d, below which an orientation or heat crystallized resinous part 7 is provided. The substantially uncrystallized or slightly crystallized resinous part 6 is provided in only a part to be heat sealed and the other parts of the resin container 1, e.g. the inner surface 8 is composed of an orientation or heat crystallized resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-258577

⑤ Int. Cl.

B 65 D 77/20

識別記号

E

庁内整理番号

7127-3E

⑬ 公開 平成2年(1990)10月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 ヒートシール容器

⑮ 特 願 平1-63815

⑯ 出 願 平1(1989)3月17日

⑰ 発 明 者	鈴木 浩 司	神奈川県横浜市神奈川区大口仲町179
⑰ 発 明 者	今 谷 恒 夫	神奈川県横須賀市大津町3-65
⑰ 発 明 者	倉 島 秀 夫	神奈川県横須賀市岩戸3-26-16
⑰ 発 明 者	平 和 雄	東京都世田谷区上用賀5-9-10
⑰ 出 願 人	東洋製罐株式会社	東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
⑰ 代 理 人	弁理士 鈴木 郁男	

明 細 書

1. 発明の名称

ヒートシール容器

2. 特許請求の範囲

(1) 対となった包装材料をそれらの対向する両面でヒートシールして成るヒートシール密封包装容器において、

前記包装材料の少なくとも一方は、結晶状態での融解温度が200℃以上である熱可塑性樹脂から成り且つ配向結晶化され或いは熱結晶化された内面層を有し、且つ前記内面層のヒートシール部分ではヒートシール面から内面層の厚み方向の途中に至る微小厚さで実質上非晶質化乃至低結晶化された熱可塑性樹脂部分を有することを特徴とする低温ヒートシール性のヒートシール密封包装容器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱可塑性樹脂を構成素材とするヒートシール容器に関するもので、より詳細には耐熱性

と低温ヒートシール性との組合せを有するヒートシール容器に関する。

(従来の技術)

ポリエチレンテレフタレート(PET)等の熱可塑性ポリエステルは、機械的強度、耐クリープ性、耐衝撃性、透明性等の物性に優れ、しかも内容物による抽出性も少なく、内容物の香味保持性(フレーバー保持性)も良好であることから、食品類に対する優れた容器用素材であり、これを延伸ブロー成形して成るビンや、これを用いた積層体から成る容器は食品充填密封容器として実用に供せられている。

熱可塑性樹脂を素材とした容器の利点の一つは、ヒートシール(熱封緘)により手軽に密封を行い得ることであるが、PETを内面材としたヒートシール容器が未だ商業的に成功するに至っていないのは、PETの融点が約260℃と高いこと及びヒートシールに際してPET層が結晶化し、十分な強度のヒートシール部を形成しにくいことによる。

この欠点を改善するために、特公昭49-34180号公報には、結晶性飽和ポリエステルを被着体間に配置しこれを融点以上に加熱して熔融せしめた後、或いは結晶性飽和ポリエステルの融点以上に加熱して熔融せしめこれを被着体間に配置した後、60℃以下の冷媒で該結晶性飽和ポリエステルを急冷し220℃から67℃の間を急速に通過せしめることを特徴とする接着方法が提案されており、また特開昭62-53817号公報には、少なくともシールすべき界面が熱可塑性ポリエステルで形成された容器形成用素材の複数個の部分を、該部分の外面をポリエステルの結晶化温度よりも低い温度に維持しながら、該部分のシール界面及びその近傍が融着温度に達するように内部発熱により加熱すると共に圧接し、次いでシール界面の温度を熔融後、1.0秒以内に放熱により結晶化温度領域を通過させることを特徴とするヒートシール部を有する容器の製法が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

結晶化され、或いは熱結晶化されている熱可塑性樹脂内面材の場合にも同様に認められる。

従って、本発明の目的は、前記従来技術における上記欠点が解消され、優れた低温ヒートシール性と耐熱性との組合せとを有するヒートシール容器を提供するにある。

本発明の他の目的は、短時間の低温ヒートシールで安定した高強度のシール部を形成することができ、しかもこのシール部がレトルト殺菌等の高温殺菌にも耐え得るヒートシール容器を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、容器そのものが耐熱性に優れていると共に、内容品がレトルト殺菌され或いは電子オーブンやオーブントースター等で加熱調理されるときにも、内容品への内面材の抽出等が顕著に抑制されるヒートシール容器を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、対となった包装材料をそれらの対向する両面でヒートシールして成るヒートシ

前記先行技術における提案は、ヒートシール時におけるPET層の結晶化を抑制し、これによりヒートシール部の強度を高めるという目的に対しては、満足すべきものであるとしても、ポリエステルヒートシール界面の温度がPETの融点以上に達することを必要とするという点で未だ不満足なものである。

特に、PETは配向結晶化により前述した諸特性が顕著に向上し、各種成分に対するバリエーションや耐熱性が向上することが知られており、またPETを熱結晶化させたものは耐熱性や剛性が顕著に向上することが知られているが、このように配向結晶化され或いは熱結晶化されたPETでは、ヒートシール温度が著しく高くなって、容器素材の熱分解や熱変形を来すようになり、またヒートシール部の冷却が困難になるという問題もあって、商業的なヒートシールが著しく困難なものとなる。

このような問題は、PETのみならず、樹脂の融点そのものが高くしかも樹脂が分子配向により

ール密封包装容器において、前記包装材料の少なくとも一方は、結晶状態での融解温度が200℃以上である熱可塑性樹脂から成り且つ配向結晶化され或いは熱結晶化された内面層を有し、且つ前記内面層のヒートシール部分ではヒートシール面から内面層の厚み方向の途中に至る微小厚さで実質上非晶質化乃至低結晶化された熱可塑性樹脂部分を有することを特徴とする低温ヒートシール性のヒートシール密封包装容器が提供される。

(作用)

本発明のヒートシール密封包装材料は、対となった包装材料をそれらの対向する両面でヒートシールすることにより形成されているが、この包装材料の少なくとも一方が次の内面層を有していることが顕著な特徴である。先ず、この内面層は結晶状態での融解温度(示差走査熱設計(DSC)での結晶融解ピーク温度として求められる $M_p$ )が200℃以上、特に200乃至400℃でなければならない。内面層樹脂の結晶融解温度を上記範囲に規定しているのは、容器内面層の耐熱性の

見地からであり、本発明の容器は、内容物が充填された状態でレトルト殺菌等の加熱殺菌に試され或いは更に、内容物を充填した状態で電子オーブンやオーブントースター等による加熱調理に試されるが、これらの加熱時における熱変形、強度低下及び内容品の抽出乃至溶出傾向を防止するためには、上記範囲の結晶融解温度を有しなければならない。

次に、少なくとも内面層を構成する熱可塑性樹脂は結晶性のものであり、しかも内面層は実際に配向結晶化され或いは熱結晶化されていなければならない。配向結晶化も熱結晶化も結晶化という点では同じであり、ただ前者の場合には三次元的に結晶の異方性があるのに対して、後者の場合には球晶のように、三次元的に結晶が等方性である点でのみ相違する。本発明のヒートシール容器における少なくとも内面層は、樹脂が高度に結晶化されていることにより、樹脂が非晶質である場合に比して、熱的に安定な構造となっていて耐熱性が向上し、更に剛性、耐クリープ性、ガスバリア

ところで、内面層樹脂が上記した通り、高融点を有し且つ高度に結晶化されている場合には、容器の耐熱性等に関しては、きわめて満足すべき結果が得られるとしても、ヒートシール性がきわめて悪くなり、ヒートシール強度も満足すべきレベルには到底到達しないようになる。本発明の容器は内面層のヒートシール部分に、ヒートシール面から内面層の厚み方向の途中に至る微小厚さで実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分を設けたことが第三の特徴でもあり、顕著な特徴でもある。即ち、実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分をヒートシール部に設けることにより、この樹脂の融点 ( $M_p$ ) よりも低い温度、一般に  $M_p - 100^\circ\text{C}$  乃至  $M_p - 10^\circ\text{C}$  の温度でヒートシール可能となり、低温シールが可能となるばかりではなく、シール強度が  $1.5 \text{ Kg}/15\text{mm}$  幅以上の高シール強度のヒートシール部を形成し得ると共に、このヒートシール部は、例えば  $120^\circ\text{C}$  で30分間のレトルト殺菌にも十分耐え得るようになる。実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部

一性、耐抽出性等の容器に要求される特性が向上するものである。熱可塑性樹脂の結晶化の程度、即ち結晶化度は一般に密度法（密度勾配管法による密度）により求めることができ、式、

$$X_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100 \quad \dots (1)$$

式中、 $\rho$  は測定樹脂試料の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $\rho_a$  は完全非晶質の樹脂の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $\rho_c$  は完全結晶質の樹脂の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $X_{cv}$  は測定樹脂試料の結晶化度 (%) である。

例えば PET の場合

$$\rho_a = 1.335 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\rho_c = 1.455 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

の値を用いるのが一般的である。

で与えられる。本発明の容器においては、内面層の結晶化度 ( $X_{cv}$ ) が 20% 以上であれば、上記特性に関して満足すべき結果がえられる。

分は、ヒートシール面から内面層の厚み方向の途中に至る微小厚さで設けることも重要であり、厚み方向全体にわたって非晶質化乃至低結晶化されている場合には、ヒートシール部が熱変形しまたシール強度やヒートシール部の耐熱性が著しく低下するのに対して、本発明によれば、ヒートシール部のヒートシール面に近接した厚み方向の一部にのみ非晶質化乃至低結晶化部分を設け、厚み方向の他の部分には配向結晶化乃至熱結晶化部分を残存させることにより、上記の欠点なしに、低温シール性と易シール性とを得ることができる。

非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分の結晶化度は、微小厚さで存在することから、前述した密度法（密度勾配管法）で測定することは困難であり、樹脂の結晶化度に依存する特性吸収バンドを利用してレーザーラマン法で密度分布を測定し、この密度から前記式 (1) に基づいて結晶化度を算出する。例えば、ポリエステルの場合、この特性吸収バンドは  $\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動に基づく波数



1730 cm<sup>-1</sup>のピークであり、下記式

$$\rho = \frac{\Delta \nu_{1/2} - k_1}{k_2} \quad \dots (2)$$

式中、 $\Delta \nu_{1/2}$ は上記特性吸収ピークの半値幅 (cm<sup>-1</sup>) であり、 $k_1$  及び  $k_2$  はこの樹脂について半値幅を縦軸、密度を横軸とした積量線グラフから求められる切片及び勾配である。

に基づいて密度 ( $\rho$ ) を求めることができる。本発明における非晶質化乃至低結晶化部分は、結晶化度 ( $X_{cv}$ ) が20%以下であることが望ましい。

尚、本発明において内面層とは、内面層を含めた全体 (単層) が前述した融解温度を結晶化構造とを有する樹脂で構成されていてもよいし、また積層構造体のうち、内面層のみが上記樹脂で構成されていてもよいことを意味するものである。

(発明の好適態様)

ルすべき部分 (フランジ部の全体乃至一部) にのみ設けられ、樹脂容器1の他の部分、例えば内面8は配向容器1の他の部分、例えば内面8は配向結晶乃至熱結晶化された樹脂から構成されていることが理解されるべきである。

第1及び2図の容器は、前記樹脂単層から成る容器の例であるが、この容器を多層積層構成の容器とすることもでき、この多層容器の例を示す第3図において、この多層容器1は、ガスバリアー性中間層9と樹脂製内外層10a及び10bとから成る。内外層のうち少なくとも内層10a、好適には両方の樹脂層10a、10bが本発明の要件を満足する樹脂層から形成され、そのヒートシール部分には、本発明における第2図に示したのと同様なヒートシール部構造6、7が形成される。ガスバリアー性中間層9としては、金属箔や後に述べるガスバリアー性樹脂が使用される。

容器の他の例を示す第4図において、この容器は、対向する2片のシート状包装材料11a、11bが袋状に形成され、その周囲において、ヒ

本発明のヒートシール容器の一例を示す第1-A図及び第1-B図において、この容器本体1は、カップ状 (第1-A図) 乃至トレイ形状 (第1-B図) を有し、短い胴部2、胴部下端に連なる閉塞底部3、及び胴部上端に連なるヒートシール用フランジ部4を有している。この容器本体1と別体にヒートシール蓋12があり、ヒートシール蓋12と容器フランジ部4との間にヒートシールによる密封が行われる。

この具体例では、容器本体1は、全体が結晶融解温度 ( $M_p$ ) が200℃以上で且つ配向結晶化乃至熱結晶化された樹脂から成る。この容器本体1のヒートシール用フランジ部4を拡大して示す第2図において、このフランジ部4はヒートシール面5を有し、このヒートシール面5からフランジ部4の厚み方向の途中に達するように、微小厚さdで実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分6が設けられ、その下側には配向結晶化乃至熱結晶化された樹脂部分7が存在する。実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分6はヒートシ

ートシールされた袋状容器から成り、シート11a、11bはやはり樹脂製内外層10a、10bとこれらの間にサンドイッチされたガスバリアー性中間層とから成る。これらのシート11a、11bのヒートされる部分にも第2図に述べたのと同様なヒートシール部構造6、7が形成される。

勿論、本発明においては、ヒートシール蓋12 (第1図) も、第4図に示した積層構造とヒートシール部構造とを有するものとし得ることが了解されるべきである。

本発明において、200℃以上の結晶融解温度 ( $M_p$ ) を有する結晶化可能な樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等の二塩基性芳香族カルボン酸とジオールとから誘導された熱可塑性ポリエステルを挙げることができる。このポリエステルは、その本質を損なわない範囲内で、イソフタル酸、アジピン酸、デカンカルボン酸、コハク酸等

の二塩基酸や、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンタンジオール等のジオール類を含有し得るが、これらの共重合成分は酸成分或いはジオール成分当り20モル%以下の量で存在するのがよい。用いるポリエステルは、一般に0.4乃至1.8 dl/g、特に0.5乃至1.5 dl/gの極限粘度 $[\eta]$ を有するのが好ましい。本発明の目的には、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

内面層として用いる樹脂は、前記条件を満足する限りポリエステルに限定されない。例えば、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,8、ナイロン4,6等の脂肪族ナイロン類；芳香族二塩基酸と脂肪族ジアミンとから誘導されたポリアミド、例えばポリヘキサメチレンテレフタラミド、ポリヘキサメチレンテレフタラミド/イソフタラミド、ポリオクタメチレンテレフタラミド、ポリブチレンテレフタラミド；脂肪族二塩基酸と芳香族脂肪族ジアミンとから誘導されたポリアミド、例えばポリキシリレンアジバミド、ポリキシリレン

或いは成形工程に続く延伸工程において、成形体を少なくとも一軸方向に、好適には二軸方向に延伸して少なくとも一軸方向に分子配向させ、必要によりこの分子配向を熱固定することにより行われる。有効な延伸倍率は、面積倍率で2乃至15倍、特に3乃至13倍のオーダーである。熱固定は樹脂によっても相違するが、ポリエステルの場合は、150℃以上、ポリアミドの場合は、180℃以上の温度で行うことが望ましい。

樹脂に対する熱結晶化は、容器形成用素材を、その樹脂の結晶化温度に保持することにより行われる。結晶化温度範囲は、用いる樹脂に固有のものであるが、一般にその樹脂のガラス転移点( $T_g$ )以上で、融点( $M_p$ )未満の温度であり、特に $T_g + 20^\circ\text{C}$ 乃至 $M_p - 20^\circ\text{C}$ の範囲が適当である。結晶化速度は、結晶化温度や核剤の有無、更には結晶化雰囲気にも依存するが、一般には1乃至2分間の熱処理が適当である。結晶化の進行に伴い、球晶が生長し、樹脂の透明性が失われ、白濁化が進行するので、この変化によって熱

セバカミド；等が使用される。これらのナイロン類は、98%硫酸中、1.0 g/dlの濃度及び20℃の温度で測定した相対粘度( $\eta_{rel}$ )が1.6乃至3.5、特に2.0乃至3.0の範囲内にあることが望ましい。

勿論、これらの樹脂は、単独で使用し得る他、前述した条件を満足する範囲内で2種以上のブレンド物でも使用し得るし、樹脂の改質の目的で、他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、結晶化用核剤、着色剤、充填剤、粉末乃至繊維状補強剤、滑剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤を配合し得ることは当然である。

前記樹脂から容器形成用素材への成形は、例えば押出成形、射出成形、圧縮成形、中空成形、二軸延伸ブロー成形、シート乃至フィルムからの圧空成形、プラグアシスト成形、張出成形、プレス成形、絞り成形、絞りしごき成形等のそれ自体公知の任意の成形手段で行われる。

樹脂に対する配向結晶化は、前述した成形工程

処理の終点を知ることにもできる。

本発明の容器用素材は、図に示した通り、高融点及び高結晶性樹脂と他の材料との積層体から成ることができる。例えばこの積層体の製造に用いる金属箔や金属シートとしては、アルミニウム箔、鉄箔、銅箔、ブリキ箔やアルミニウム板、前記箔と同様な表面処理鋼板等を挙げることができ、この金属箔乃至シートと前記樹脂との積層は、これらの間に必要により接着剤を介在させるか或いは樹脂の熱接着性を利用して、押出コート法、ドライラミネーション法、サンドイッチラミネーション法等で行うことができる。

また、他の材料としては、高ガスバリアー性樹脂、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン共重合体、ハイニトリル樹脂、ハイバリアー性ポリエステル、ハイバリアー性ナイロン樹脂等を挙げることができ、この高ガスバリアー性樹脂との積層体は、共押出成形法、共射出成形法等で直接容器形成用素材に成形することによっても得られるし、また前述した各ラミ

ネーション法によっても得られる。

積層体の容器素材への成形及び配向結晶化乃至熱結晶化は、前述した単層構造の容器素材の場合に準じることができるが、本発明によれば、高融点高結晶性樹脂の配向結晶化や熱結晶化は任意の段階、例えば積層前、積層後成形前、成形時或いは成形後の任意の段階で行い得ることが了解されるべきである。

容器素材としては、内面被覆無縫目絞り乃至絞りしごき金属缶、プラスチック缶、カップ状容器、トレイ状容器、ビン状容器、タンク状容器、可撓性パウチ、ヒートシール蓋等が挙げられ、容器素材の一方または両方が本発明で規定したヒートシール部構造を有することができる。

本発明において、ヒートシール部分に存在する実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分の厚みは、この部分近傍における配向結晶化乃至熱結晶化樹脂層の厚みの1乃至30%、特に3乃至20%、最も好適には5乃至10%の厚みを有するのがよい。即ち、非晶質化乃至低結晶化部分の

の途中へのごく限られた部分が短時間の内に急激に融点以上の温度に加熱され且つ加熱中止と共に結晶化温度よりも低い温度に急速に冷却されるようにすればよい。

このような限定された急速加熱及び急速冷却には、例えば炭酸ガスレーザービームの走査照射を用いることができ、この場合にはレーザービームの出力及び走査速度を変えることにより、非晶質化乃至低結晶化樹脂部分の厚みを制御することができる。また、レーザービーム径を変えることによりその幅を制御することができる。更に限定された急速加熱及び急速冷却には、強制冷却された高周波誘導加熱コイルと、ヒートシールパターンを有する導体製型との組合せを用いることもできる。この場合には、コイルへの通電により型が急速に加熱されて、これに接触する樹脂の急速加熱が生じ、通電遮断により型を介して樹脂の急速冷却を生じる。かくして通電時間を制御することにより厚みの制御が行われる。

本発明のヒートシール容器においては、それ自

厚みが、上記範囲よりも小さければ、低温シール性や易シール性が得難くなる傾向があり、上記範囲を越えるとヒートシール部の耐熱性等が低下する傾向がある。前記部分の厚みは少なくとも1 $\mu$ m以上、特に2 $\mu$ m以上であることが望ましい。

ヒートシール部に設ける実質上非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分の幅は任意に変化させ得るが、一般には1乃至10mm、特に2乃至6mmの幅であることが好ましい。本発明によれば、ヒートシール幅が上記のように小さい場合にも密封信頼性に優れたシール強度が1.5 Kg/15mm幅のヒートシール形成し得ることが特徴である。ヒートシール部の幅を5mm以下に抑制することで易開封性ヒートシールを形成させることもできる。勿論、非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分は、ヒートシールすべき部分に一本として設けてもよく、また小間隔をおいて複数本として設けてもよい。

内面層のヒートシールすべき部分に非晶質化乃至低結晶化された樹脂部分を設けるには、配向結晶化乃至熱結晶化された樹脂が表面から厚み方向

体公知のヒートシール機構、例えばホットプレート、インパルスシール、誘導加熱シール、超音波シール、高周波誘導加熱シール等を用いてヒートシールを行い得るが、いずれの場合においても高融点高結晶化樹脂の融点(Mp)よりも低い温度でヒートシールを行い得ることが顕著な特徴である。

#### (発明の効果)

本発明によれば、対となった材料をそれらの対向する両面でヒートシールするに際し、該材料の少なくとも一方の少なくとも内面層を結晶融解温度が200℃以上でしかも配向結晶化乃至熱結晶化された樹脂とし、しかもこの内面層のヒートシール部分ではヒートシール面から内面層の厚み方向の途中に至る微小厚さで実質上非晶質化乃至低結晶化された熱可塑性樹脂部分を有するようにしたことにより、低温ヒートシール性と耐熱性との組合せを有するヒートシール容器を提供できた。この容器は更に、短時間の低温ヒートシールで安定した高強度のシール部を形成することができ、



しかもこのシール部がレトルト殺菌等の高温殺菌にも耐えることができ、また容器そのものが耐熱性に優れていると共に、内容品がレトルト殺菌され或いは電子レンジやオーブントースター等で加熱調理されるときにも、内容品への内面材の抽出等が顕著に抑制されるという利点を有する。

(実施例)

実施例1、比較例1、2、3

ポリエチレンテレフタレート(密度 $1.34\text{ g/cm}^3$ 、結晶化度3.3%、極限粘度0.61、厚さ $0.7\text{ mm}$ )から $210\text{ mm} \times 210\text{ mm}$ のブランクを切り出し、サーモホーミング成形法により外径 $80\text{ mm}$ 、内径 $66\text{ mm}$ 、フランジ幅 $7\text{ mm}$ 、高さ $35\text{ mm}$ 、満注容量 $85\text{ cc}$ の丸型容器を成形した。このときフランジ部の密度及び結晶化度は、密度勾配管で測定したところ $1.376\text{ cm}^3$ 、34.2%であった。また融解温度は、示差走査熱量計(D. S. C)により昇温スピード $20^\circ\text{C/min}$ で測定したところ $255^\circ\text{C}$ であった。

次に、炭酸ガスレーザー発振装置(東芝機製、

ている部分に照射し、それぞれのラマン強度を測定した。更に $1730\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル基の伸縮振動によるラマン強度が密度と逆比例になる関係を利用し、前記(2)式より両者の密度を求めた。それぞれの密度 $\rho\text{ (g/cm}^3\text{)}$ と、この密度を(1)式に代入し求めた結晶化度 $X_c$ は第1表に示す通りであり、レーザー照射部は低結晶化されているのがわかる。尚、(2)式により密度を求めるときに用いた切片 $k_1$ 並びに勾配 $k_2$ は以下の値を用いた。

$$k_1 = 114.37$$

$$k_2 = -75.95$$

更に、偏光顕微鏡下でこのサンプルの断面写真を撮り、写真からフランジ部樹脂の厚みに対してこのように低結晶化された部分の厚み比を求めたところ約7%であり、照射幅は約 $2\text{ mm}$ の円周状リングをなしていた。

また蓋材として、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の軟質アルミニウム箔のブライト面に、オーバーコート材としてエポキシ・ユリア系塗料を塗布し、 $230^\circ\text{C}$ で

1.2 Kw炭酸ガスレーザー発振装置、型式:TOSLAS ERC012-PSSB、方式:高速軸流形)を用い、約 $18\text{ mm}$ 径のレーザービームを焦点距離 $127\text{ mm}$ の集光レンズよりデフォーカスビームとし、照射面上でスポット径を約 $7.5\text{ mm}$ にしたビームを得た。更に、前述した丸型容器を周速度 $60\text{ m/min}$ で回転させ、その1回転に当る時間(約 $0.22$ 秒間)、出力 $250\text{ W}$ のレーザービームを上記容器フランジ部に対し照射した。

この容器フランジ部断面をミクロトームで切り出し、偏光顕微鏡下で観察した。レーザービームの影響のない部分は容器成形時での熱結晶化により白化しているのに対し、レーザー照射部は透明であり照射部の識別は容易である。ここでレーザー照射部と未照射部との違いを明らかにするため顕微ラマン分光装置を用い出力約 $80\text{ mW}$ のArレーザービームを100倍の対物レンズによりスポット径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のビームに絞り、偏光顕微鏡下で透明に見えた照射部断面の表層部分ならびに、レーザービームの影響がなく熱結晶化により白化し

60秒間焼付けを行ったアルミニウム箔のマット面にアクリルジルコニウム系の表面処理を行った後、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と2核体成分から成るレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とを80:20の重量比で含有するエポキシ・フェノール塗料(比重 $d_1 = 1.20\text{ g/cm}^3$ 、固形分30%)をグラビアコーターにて塗布量が約 $40\text{ mg/dm}^2$ となるように塗布し、表面をタックフリーにする目的で $120^\circ\text{C}$ で60秒間乾燥させた。更にその上に共重合ポリエステル溶液を塗布量が約 $90\text{ mg/dm}^2$ になるように塗布し、塗料を硬化させ、且つ共重合ポリエステル溶液中の溶剤を飛ばす目的で $230^\circ\text{C}$ で60秒間焼付けを行った。

このようにして作成した塗装材から、開封用つまみ部を有する直径 $85\text{ mm}$ の丸型の蓋材を打ち抜いた。

次に前記丸型容器内にクリームコンスープを充填温度 $65^\circ\text{C}$ 、充填量 $70\text{ cc}$ で100ヶ充填し、前記蓋材を第2表に示す条件でヒートシール

時間1秒と2秒のサンプルをそれぞれ50ケずつヒートシールした。このときスープ液面からフランジ面までの間隔を測定したところ約5mmであった。このようにして充填シールした容器100ケの密封性能を調べるため、ヒートシール時間別にそれぞれ15ケを用いて、シールした蓋材の上に直径70mm、重さ20Kgの円柱状のおもりを1分間置き、内容物の漏れの有無を調べるという方法で耐圧縮試験を行った。15ケずつ(計30ケ)のサンプルの内1つも内容物が漏洩したものはなく、密封性は完全であった。また、後10ケずつ(計20ケ)のサンプルのシール部より、シール部に対し直角に15mm幅の短冊を1サンプルに対して4点、計40点ずつ切り出し、短冊の蓋材側を上、チャックに、カップの側壁を下のチャックに挟み300mm/分の速度で上下に引っ張り、容器内側からのヒートシール強度を測定し、平均値を求めた。第2表にしめすようにPETの融点より60℃も低い200℃でのヒートシールでも、容器本体と蓋材とのヒートシール強度はヒートシ

ール時間2秒で平均2.3 Kg/15mmであり、容易にピール剥離が可能であった。また、残り50ケについて120℃で30分間レトルト殺菌処理を行った後、15ケ(計30ケ)については前記と同様の耐圧縮試験を、あと10ケ(計20ケ)については容器本体と蓋材とのヒートシール強度を同様な方法で測定した。ヒートシール強度はヒートシール時間2秒で平均1.9 Kg/15mmであり、開封部のつまみ部から蓋材を開封したところ、容易にピール剥離が可能であった。

また、比較例1としてヒートシール部の結晶化度 $X_{cv}=37.2\%$ で本発明で得られるような低結晶化部を持たない容器100ケにおいて、前記と同様の蓋材でヒートシールを試み同様な試験を試みた。レトルト処理前においてもほとんどのサンプルから内容物の漏洩が認められ、ヒートシール強度も200℃、2秒で1.0 Kg/15mm程度の非常に低いものであった。更にレトルト処理後においては全てにおいて漏洩が認められ、密封性を確保することはできなかった。

次に比較例2として比較例1で用いた容器に対し、蓋材をPETの融点以上でヒートシールしすぐに表面温度を10℃に設定した冷却バーをシール部に押し当て急冷するという試験を試みた。この場合ヒートシール時のフランジ部の変形並びに、フランジ表面の発泡が激しくシール強度は得られるのだが、ばらつきが激しく、また内容物の漏洩も数個にわたって見られた。更にレトルト処理後においても漏洩は見られ、密封性を確保することはできなかった。

更に比較例3として、ヒートシール部の結晶化度が3.3%という熱結晶化されていない容器に対しても前述の条件と同様のヒートシールを試みたが、シール強度は得られるが、シール時にフランジ部の変形が激しい上にレトルト殺菌時に容器の変形も激しく容器の実用性並びに、耐熱性に欠くものであった。これら比較例1、2、3のヒートシール強度の結果も併せて第2表に示す。

第2表

	レーザー照射部	レーザー照射部
密度 $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.351	1.370
結晶化度 $X_{cv}$ (%)	13.3	29.2

第 2 表

番号	ヒートシール 温 度 (℃)	ヒートシール 時 間 (秒)	レトルト処理	ヒートシール 強 度 (Kg/15mm)	内容品が漏洩した サンプルの個数 (15ヶ中)
実施例 1	200	1	無	2.3	0
			有	1.8	0
		2	無	2.3	0
			有	1.9	0
比較例 1	200	1	無	1.0	14
			有	0.9	15
		2	無	1.1	14
			有	1.0	15
比較例 2	300	1	無	1.8	10
			有	1.7	12
		2	無	1.9	13
			有	1.8	12
比較例 3	200	1	無	2.1	0
			有	(注 a)	7
		2	無	2.3	0
			有	(注 a)	5

レトルト処理：120℃－30分

注 a：容器の変形が激しくヒートシール強度の測定が困難

## 実施例 2、比較例 4

両面にクロメート表面処理層を有する75 $\mu$ mの圧延鋼箔の片面に25 $\mu$ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(密度1.40g/cm<sup>3</sup>、結晶化度54.2%、融解温度255℃)を、エポキシ/フェノール塗料を介したラミネート板を用い、そのもう一方の面に黄色に着色されたエポキシフェノール系塗料を塗布した後、205℃－10分間オープン中で塗料を硬化させた。次のその鋼箔を、ブランク径 $\phi$ 140mmのブランクに打ち抜き、弾性体パンチを用いた絞り成形法によりフィルムが容器内面側となるように、高さ30mm、外径78mm、内径65mm、コーナーR1mmで、満注容量が85ccであるフランジ部が外側にカールされた丸型容器を成形した。このときフランジ部の密度及び結晶化度は、ラミネート前のフィルムのそれとほとんど同じであった。

次に実施例1と同様の条件で炭酸ガスレーザーを容器フランジ部に対し照射を行った。この照射部断面における表層部の密度をレーザーラマン法

で測定したところ、密度は1.349 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は11.7%であった。この時に用いた切片k<sub>1</sub>、並びに勾配k<sub>2</sub>は実施例1に用いた値を使用した。また、フランジ部のフィルム厚に対する非晶質化された部分の厚み比を測定したところ約8%であり、照射幅は約2mmの円周状リングを成していた。

更に、前記丸型容器100ヶにクリームコーンスープを充填し、実施例1で用いた蓋材を第3表に示す条件でヒートシールを行い実施例1と同様な評価法でヒートシール強度を測定した。ヒートシール時間2秒でヒートシール強度は1.8 Kg/15mmであり、内容品の漏洩は1ヶもなかった。また、レトルト殺菌処理を行い処理後の容器本体と蓋材とのヒートシール強度を測定したところ、2.5 Kg/15mmであり、開封用つまみ部から蓋材を開封したところ、容易にビール剥離が可能であった。また、この時も漏洩は1ヶもなかった。

比較例4としてレーザー照射を行っていない容器に対してのヒートシール強度も測定したが、シ

ール強度は1.0 Kg/15mm にも満たず、レトルト処理時或いは処理後の密封性を保持することはできなかった。

第 3 表

番号	ヒートシール 温度 (℃)	ヒートシール 時間 (秒)	レトルト処理	ヒートシール 強度 (Kg/15mm)	内容品が漏洩した サンプルの個数 (15ヶ中)
実施例 2	200	1	無	1.6	0
			有	2.4	0
		2	無	1.8	0
			有	2.5	0
比較例 4	200	1	無	0.8	15
			有	0.9	15
		2	無	0.8	15
			有	0.9	15

レトルト処理 : 120℃ - 30分

## 実施例3、比較例5

両面にクロメート表面処理層を有する75 $\mu$ mの圧延鋼箔の片面に黄色に着色されたエポキシフェノール系塗料を塗布し205℃で10分間オーブン中にて塗料を硬化させた塗装板のもう一方の面に25 $\mu$ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(密度1.40g/cm<sup>3</sup>、結晶化度54.2%、融解温度255℃)をウレタン系接着剤を介してラミネートし、50℃で3日間接着剤をキュアさせラミネート板を作成した。そのラミネート板を、ブランク径 $\phi$ 140mmのブランクに打ち抜き、弾性体パンチを用いた絞り成形法によりフィルムが容器内面側となるように、高さ30mm、外径78mm、内径65mm、コーナーR1mmで、満注容量が85ccであるフランジ部が外側にカールされた丸型容器を成形した。この時のフランジ部の密度及び結晶化度は、ラミネート前のフィルムのそれとほとんど同じであった。

次に実施例1と同様の条件で炭酸ガスレーザーを容器フランジ部に対し照射を行った。この照射

器に対してのヒートシール強度も測定したが、シール強度は1.0 Kg/15mmにも満たず、レトルト処理時或いは処理後の密封性を保持することはできなかった。

部断面における表層部の密度をレーザーラマン法で測定したところ、密度は1.349 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は11.7%であった。この時に用いた切片k<sub>1</sub>、並びに勾配k<sub>2</sub>は実施例1に用いた値を使用した。また、フランジ部のフィルム厚に対する非晶質化された部分の厚み比を測定したところ、約8%であり、照射幅は約2mmの円周状リングを成していた。

更に、前記丸型容器100ヶにクリームコーンスープを充填し、実施例1で用いた蓋材を第4表に示す条件でヒートシールを行い実施例1と同様の評価法でヒートシール強度を測定した。ヒートシール時間2秒でヒートシール強度は1.8 Kg/15mmであり、内容品の漏洩は1ヶもなかった。また、レトルト殺菌処理を行い処理後の容器本体と蓋材とのヒートシール強度を測定したところ、2.4 Kg/15mmであり、開封用つまみ部から蓋材を開封したところ、容易にピール剥離が可能であった。また、この時も漏洩は1ヶもなかった。

比較例5としてレーザー照射を行っていない容



第 4 表

番号	ヒートシール 温度 (℃)	ヒートシール 時間 (秒)	レトルト処理	ヒートシール 強度 (Kg/15mm)	内容品が漏洩した サンプルの個数 (15ヶ中)
実施例 3	200	1	無	1.6	0
			有	2.3	0
		2	無	1.8	0
			有	2.4	0
比較例 5	200	1	無	0.8	15
			有	0.9	15
		2	無	0.8	15
			有	0.9	15

レトルト処理：120℃ - 30分

## 実施例 4

実施例 1 で用いたポリエチレンテレフタレートから成る丸型密封容器のフランジ部に発振周波数 400 KHz、発振出力 5 KW の高周波発振器を用い、発振時間 0.3 sec、加圧力 5.3 Kg/cm<sup>2</sup>、加圧後の押圧冷却時間 0.3 sec、電圧 110 V という条件で、テフロンコートを実施した 0.24mm のスチール板を誘導加熱し、熱伝導により前記容器フランジ部の改質を行った。この改質部断面における表面部の密度をレーザーラマン法で測定したところ密度は 1.352 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は 14.2% であった。この時に用いた切片  $k_1$ 、並びに勾配  $k_2$  は実施例 1 に用いた値を使用した。また、フランジ部樹脂の厚みに対してこのように低結晶化された部分の厚み比を測定したところ、約 5% であった。

更に、前記丸型容器 100 ヶにクリームコーンスープを充填し、実施例 1 で用いた蓋材を第 5 表に示す条件でヒートシールを行い実施例 1 と同様な評価法でヒートシール強度を測定した。ヒート

シール時間 2 秒でヒートシール強度は 2.3 Kg / 15 mm であり、内容品の漏洩は 1 ケもなかった。また、レトルト殺菌処理を行い処理後の容器本体と蓋材とのヒートシール強度を測定したところ、2.1 Kg/15mm であり、開封用つまみ部から蓋材を開封したところ、容易にピール剥離が可能であった。また、この時も漏洩は 1 ケもなかった。

第 5 表

番号	ヒートシール 温 度 (℃)	ヒートシール 時 間 (秒)	レトルト処理	ヒートシール 強 度 (Kg/15mm)	内容品が漏洩した サンプルの個数 (15ヶ中)
実施例 4	200	1	無	2.1	0
			有	1.9	0
		2	無	2.3	0
			有	2.1	0

レトルト処理 : 120℃ - 30分

## 実施例 5 ~ 10、比較例 6

実施例 1 において、炭酸ガスレーザーの照射出力を変えることで、非晶質部分の厚みを第 6 表に示すように変化させたサンプルを各々作成した。

このサンプルのフランジ部断面をマイクロームで切り出し非晶質部を偏光顕微鏡下で観察した。比較例 5 に示すように出力 200 W 未満では、非晶質部の観察は困難であり実施例 1 で用いたのと同様な素材で容器本体とのヒートシールを試みたところ、シール強度は非常に弱く密封性を確保することはできなかった。

また逆に、出力 350 W 以上では実施例 8 ~ 10 に示すように非晶質部の厚み比はフランジ部熱結晶化樹脂層の厚みに対し 13 % 以上の厚み比を有しているが、表面層で発泡現象が起こってくる。そのため、ヒートシール後の剥離強度が不安定となり好ましくない。

実施例 5 ~ 7 のような照射条件で容器フランジ部に 5 ~ 10 % 程度の厚み比を持った非晶質部を作成すれば、表面層の発泡もなく更に素材とのヒ

ートシール強度も 2.3 Kg/15 mm と安定しており、耐レトルト性並びに、その後のピール剥離も可能であった。また、レトルト処理前の照射部断面における表層部の密度  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) を実施例 1 と同様にレーザーラマン法で測定したところ各サンプルとの多少のばらつきはあるが  $\rho = 1.351$  g/cm<sup>3</sup> であり、結晶化度  $X_{cv}$  は  $X_{cv} = 13.3\%$  であった。

表 6

番号	非晶部の厚み比 (%)	レーザー出力 (W)	ヒートシール強度 (kg/15mm)	表面層の発泡の有無
比較例 6	-	150	1.1	無
実施例 5	5.7	200	2.3	無
実施例 6	7.1	250	2.3	無
実施例 7	8.6	300	2.3	無
実施例 8	13.1	350	(注 b)	有
実施例 9	13.6	400	(注 b)	有
実施例 10	14.3	500	(注 b)	有

非晶部の厚み比 (%)  
レーザー出力 (W)  
ヒートシール強度 (kg/15mm)  
表面層の発泡の有無

のパウチ 100 袋にクリームコーンスープを実施例 1 と同じ条件で充填し、開口端を外周部 3 辺をヒートシールしたときの条件と同じ条件でヒートシールした。その後、15 袋ずつ (計 30 袋) 実施例 1 と同様な耐圧縮試験を行い、内容物の漏れを調べたが漏洩に至ったものは 1 袋もなかった。更に後 10 袋 (計 20 袋) から 1 袋につき 4 点、計 40 点、15mm 幅の短冊を切り出し、Tピール法により引張速度 300mm/分 でヒートシール強度を測定し平均値を求め結果を第 7 表に示した。

さらに、残り 50 袋のパウチを 120℃ で 30 分間レトルト殺菌処理を行い前記と同様の耐圧縮試験並びに、ヒートシール強度を測定し、結果を併せて第 7 表に示した。またレトルト処理後、シール部の破損は全く認められず、密封性は完全であった。

また、低結晶部分を持たない積層シートでパウチを作成しようとしたが、融解温度以下ではポリエチレンテレフタレート同士の接着は非常に弱く、パウチの作成が困難であり、レトルト処理前

実施例 11

厚さ 16μm と 25μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (両者とも密度 1.40 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度 54.2%、融解温度 255℃) を、ウレタン系接着剤を用いて 20μm のアルミニウム箔の両側にラミネートした。

シールすべき部分は厚さ 25μm のポリエチレンテレフタレートであるがその部分に実施例 1 と同様の条件で炭酸ガスレーザーの照射を行った。この照射部断面における表層部の密度をレーザーラマン法で測定したところ、密度は 1.349 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は 11.7% であった。この時に用いた切片 k<sub>1</sub>、並びに勾配 k<sub>2</sub> は実施例 1 に用いた値を使用した。また、フィルム厚に対する低結晶化された部分の厚み比を測定したところ、約 8% であった。

次に照射した部分を向かい合わせ第 7 表に示す条件で外周部 3 辺をそれぞれヒートシール時間別に 50 袋ずつ、計 100 袋ヒートシールし袋状容器 (パウチ) 130mm×170mm を作成した。こ

後において耐圧縮試験並びに、ヒートシール強度の測定は不可能であった。

第 7 表

番号	ヒートシール 温度 (℃)	ヒートシール 時間 (秒)	レトルト処理	ヒートシール 強度 (Kg/15mm)	内容品が漏洩した サンプルの個数 (15ヶ中)
実施例11	200	1	無	3.5	0
			有	3.0	0
		2	無	4.0	0
			有	3.8	0

レトルト処理：120℃－30分

## 4. 図面の簡単な説明

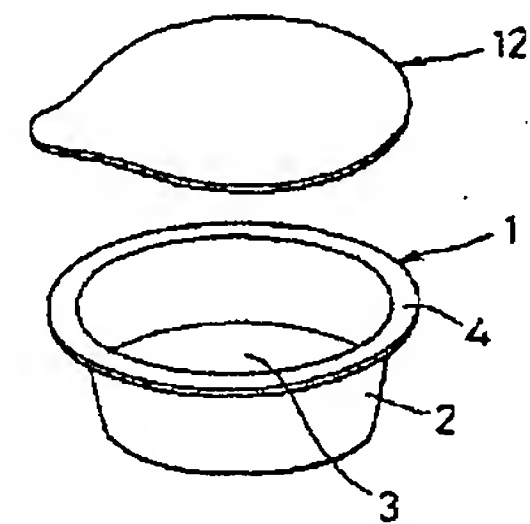
第1-A図及び第1-B図はそれぞれ本発明の容器のカップ形状のもの及びトレイ形状のものを示す斜視図であり、

第2図はヒートシール用フランジ部を拡大して示す断面図であり、

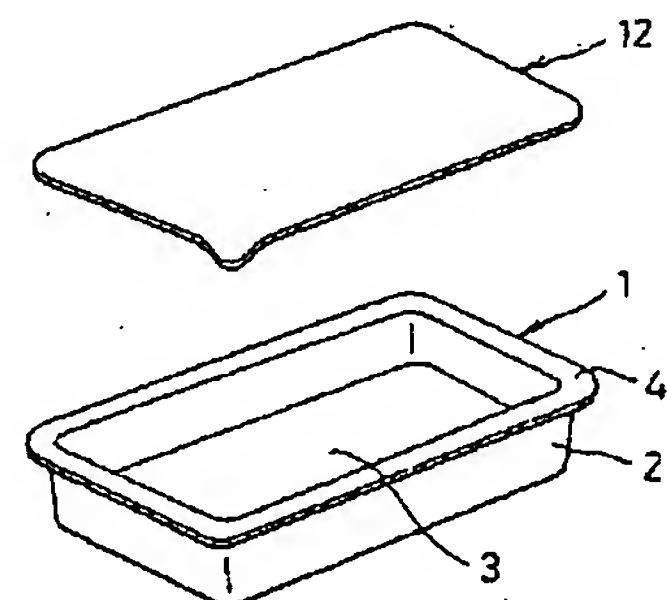
第3図は多層容器の一例を示す断面図であり、

第4図は多層容器の他の例を示す断面図である。

第1-A図

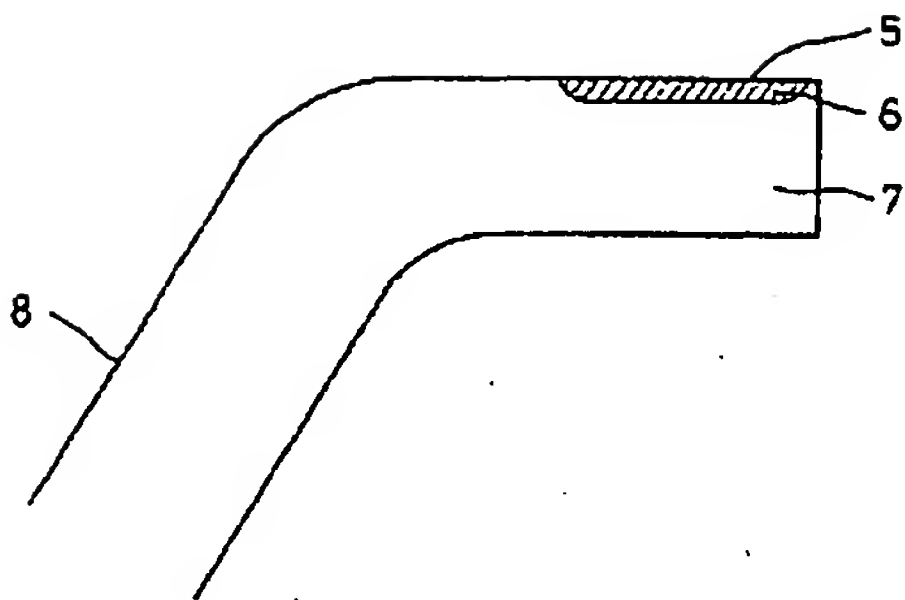


第1-B図

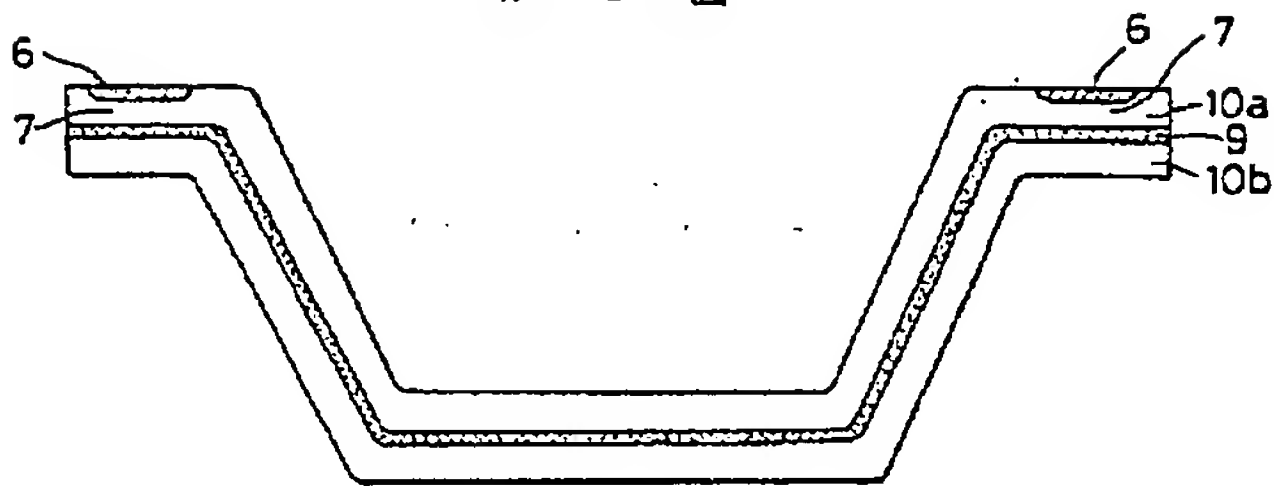


1は容器または容器本体、2は胴部、3は底部、4はヒートシール用フランジ、5はヒートシール面、6は非晶質化乃至低結晶化樹脂部分、7は配向結晶化乃至熱結晶化部分、8は内面、9はガスバリアー性中間層、10a、10bは内外層、12はヒートシール蓋を示す。

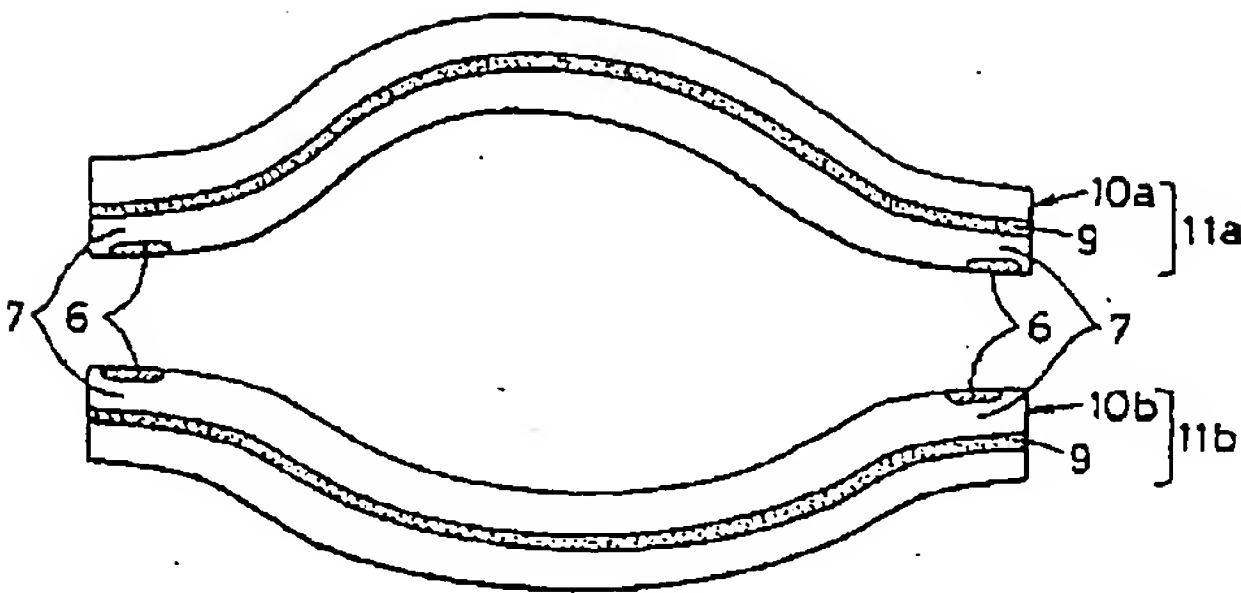
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第6区分  
 【発行日】平成5年(1993)12月14日

【公開番号】特開平2-258577  
 【公開日】平成2年(1990)10月19日  
 【年通号数】公開特許公報2-2586  
 【出願番号】特願平1-63815  
 【国際特許分類第5版】

B65D 77/20 E 9145-3E

# 手続補正書(自発)

平成 5 年 2 月 1 9 日

特 許 庁 長 官 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第63815号

## 2. 発明の名称

ヒートシール容器

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
 名称 (378) 東 洋 製 罐 株 式 会 社

## 4. 代 理 人 〒105

住所 東京都港区愛宕1丁目8番7号  
 愛宕山弁理士ビル  
 氏名 (6718) 弁理士 鈴木 郁 男  
 電 話 (3436) 3527

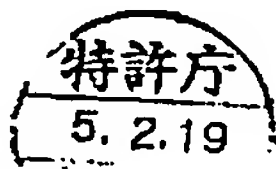


## 5. 補正命令の日付

なし

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



## 1. 補正の内容

### (1) 明細書第8頁2行乃至末に

「熱可塑性樹脂の結晶化 …… 満足すべき結果  
 がえられる。」

とあるを、

「熱可塑性樹脂の結晶化の程度、即ち結晶化度  
 は一般に密度法(密度勾配管法による密度)  
 により求めることができ、昭和59年11月  
 20日共立出版株式会社発行「高分子の固体構造  
 II」の第305頁の式(5.3)より、

$$X_{cv} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \dots (1)$$

式中、 $\rho$  は測定樹脂試料の密度 ( $g/cm^3$ )、 $\rho_a$  は完全非品質の樹脂の密度 ( $g/cm^3$ )、 $\rho_c$  は完全結品質の樹脂の密度 ( $g/cm^3$ )、 $X_{cv}$  は測定樹脂試料の結晶化度 (%) である。

例えばPETの場合

$$\rho_a = 1.335 \quad (g/cm^3)$$

$$\rho_c = 1.455 \quad (g/cm^3)$$

の値を用いるのが一般的である。

で与えられる。本発明の容器においては、内面層の結晶化度 ( $X_{cv}$ ) が20%以上であれば、上記特性に関して満足すべき結果がえられる。」

と訂正する。

(2) 全第23頁10行に

「結晶化度 3.3%、」

とあるを、

「結晶化度 4.5%、」

と訂正する。

(3) 全第23頁18行に

「34.2%であった。」

とあるを、

「38.1%であった。」

と訂正する。

(4) 全第30頁の第1表を、次の通り訂正する。

第 1 表

	レ-γ-照射部	レ-γ-未照射部
密 度 $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.351	1.370
結晶化度 $X_{cv}$ (%)	14.4	31.0

(5) 全第32頁5行、第36頁7乃至8行及び第46頁4行に

「結晶化度54.2%、」

とあるを、

「結晶化度58.3%、」

と訂正する。

(6) 全第33頁1乃至2行、第37頁2乃至3行及び第46頁12行に

「結晶化度は11.7%であった。」

とあるを、

「結晶化度は12.6%であった。」

と訂正する。

(7) 全第40頁11乃至12行に

「結晶化度は14.2%であった。」

とあるを、

「結晶化度は15.2%であった。」

と訂正する。

(8) 全第44頁7行に

「結晶化度  $X_{cv}$  は  $X_{cv} = 13.3\%$  であった。」

とあるを、

「結晶化度  $X_{cv}$  は  $X_{cv} = 14.4\%$  であった。」

と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**